

**LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**

**Publication Number:** 06-003651 (JP 6003651 A) , January 14, 1994

**Inventors:**

- TAKAHASHI HIROYUKI
- TAKIGUCHI YASUYUKI
- KANEMOTO AKIHIKO

**Applicants**

- RICOH CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 04-188786 (JP 92188786) , June 23, 1992

**International Class (IPC Edition 5):**

- G02F-001/1333

**JAPIO Class:**

- 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS--- Optical Equipment)

**JAPIO Keywords:**

- R011 (LIQUID CRYSTALS)
- R119 (CHEMISTRY--- Heat Resistant Resins)
- R124 (CHEMISTRY--- Epoxy Resins)

**Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a liquid crystal display element having good electro-optic characteristics and high gradation controllability by precisely controlling a polymer matrix structure, and further controlling the array state of liquid crystal molecules, regarding a high polymer dispersed type liquid crystal display element and high polymer dispersed type gate-host liquid crystal display element.

**CONSTITUTION:** In a liquid crystal display element constituted of two substrates 1 and 1 having an electrode layer with transparency maintained for at least one substrate 1, a liquid crystal layer 3 clamped with the substrates 1 and 1, and the layer 3 having liquid crystal composites dispersed in a three- dimensional network structure formed with polymer, the three-dimensional structure comprises a repeating group of unit structures (cavity sections), and the size and shape of the unit structures are approximately uniform. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: P, Section No. 1722, Vol. 18, No. 194, Pg. 144, April 05, 1994 )

**JAPIO**

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 4359751

503 P1432775770

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 3 6 5 1

(43) 公開日 平成6年(1994)1月14日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/1333

識別記号

庁内整理番号  
9225 - 2 K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 1

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-188786

(22) 出願日 平成4年(1992)6月23日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 高橋 裕幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会  
社リコー内

(72) 発明者 滝口 康之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会  
社リコー内

(72) 発明者 金本 明彦

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会  
社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、高分子分散型液晶表示素子および高分子分散型のゲストーホスト型液晶表示素子において、ポリマーマトリックス構造を精密に制御し、さらに液晶分子の配列状態を制御することによって、電気光学特性及び階調制御性に優れた液晶表示素子を提供することにある。

【構成】 電極層を有した、少なくとも一方が透明性を有する2枚の基板と、この基板間に挟持された液晶層を有し、該液晶層がポリマーにより形成された三次元網状構造中に液晶組成物を分散させたものにより構成される液晶表示素子において、該三次元網状構造が単位構造(空隙部)の繰り返し集合体からなり、かつ該単位構造の大きさおよび形状が略均一であることを特徴とする液晶表示素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極層を有した、少なくとも一方が透明性を有する 2 枚の基板と、この基板間に挟持された液晶層を有し、該液晶層がポリマーにより形成された三次元網状構造中に液晶組成物を分散させたものにより構成される液晶表示素子において、該三次元網状構造が単位構造（空隙部）の繰り返し集合体からなり、かつ該単位構造の大きさおよび形状が略均一であることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 2】 前記三次元網状構造の単位構造（空隙部）の大きさの平均値が 0.7～5 μm の範囲にある請求項 1 記載の液晶表示素子。

【請求項 3】 電極層を有した、少なくとも一方が透明性を有する 2 枚の基板と、この基板間に挟持された液晶層を有し、該液晶層がポリマーにより形成された三次元網状構造中に液晶組成物を分散させたものにより構成される液晶表示素子において、前記三次元網状構造の単位構造（空隙部）の大きさが 0.7～5 μm の範囲内で多分散していることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 4】 液晶組成物が液晶層全体積（液晶組成物の体積＋三次元網状構造を形成するポリマーの体積）に対し、60%以上含有されたものである請求項 1、2 または 3 記載の液晶表示素子。

【請求項 5】 液晶組成物が光学活性物質を含有したものである請求項 1、2、3 または 4 記載の液晶表示素子。

【請求項 6】 光学活性物質が液晶物質である請求項 5 記載の液晶表示素子。

【請求項 7】 液晶組成物が二色性色素を含有したものである請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の液晶表示素子。

【請求項 8】 前記三次元網状構造の空隙部界面を垂直配向処理したものである請求項 7 記載の液晶表示素子。

【請求項 9】 基板表面を平行配向処理したものである請求項 7 記載の液晶表示素子。

【請求項 10】 電極層を有した基板上に、感光波長が異なる少なくとも 2 種以上の感光性樹脂の積層膜を形成し、該積層膜をその構成膜の感光波長の光によりパターン露光し、次に現像処理して非露光部を除去して単位構造（空隙部）の集合体からなる三次元網状構造とし、さらに該三次元網状構造部の空隙部に液晶材料を含浸させ、得られた液晶層付き基板に対向基板（電極付き）を組み合わせることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の液晶表示素子の製造法。

【請求項 11】 前記感光性樹脂として、熱硬化型樹脂を添加したものを用い、各感光性樹脂膜を形成後に仮硬化処理を行う請求項 10 記載の液晶表示素子の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、高分子分散型液晶表示素子に関

するものである。

## 【0002】

【従来技術】 液晶表示装置における表示方式の一つに、液晶層に電圧が印加された場合と印加されない場合とで、光を透過する状態と光を散乱する状態とに変化することを利用した、いわゆる散乱型がある。この方式は偏光板を必要とする TN 型や STN 型に対して偏光板が不要である。したがって偏光板による光の損失を伴わず、明るい表示が可能となり、バックライト等の照明を必要としない直視型（反射型）の液晶表示装置が可能となる。この散乱型のなかでも近年、ポリマーのマトリックス中に液晶をドロプレット状に分散させたり（NCA P: Nematic Curvilinear Aligned Phase）、またポリマーにより形成された三次元網状構造すなわちポリマーネットワーク中に液晶を分散させた（PNLC: Polymer Network Liquid Crystal）、いわゆるポリマー分散型液晶（PDLC: Polymer Dispersed Liquid Crystal）の提案がなされている。これらは、偏光板が不要なため明るい表示が可能、大面積化が可能、応答速度が大きい、STN 型等と比べて液晶層の厚さの影響を受けにくい、等の特徴を持つことから注目され、ディスプレイへの応用開発も進められているが、一方、駆動電圧が高い、電気光学特性の急峻性が小さいなど、重要な問題も残っている。これらの問題の改善のためには、相分離構造を精密に制御して、ドロプレット構造やネットワーク構造の大きさ及び形状の分布をシャープにすることが必要である。またこれとは別に階調制御性を重視した表示装置の実現かつ高歩留まり生産のためには液晶ドメインの大きさがある範囲にかつすべてのロット間で一様に分布させることが必要であり、ここでも構造の大きさの分布を精密に制御することが必要となる。ポリマー分散型液晶の作製法としては、高分子と液晶を共通溶媒に溶解し、基板上にキャストする溶媒蒸発法、高分子多孔質膜の空隙中に液晶を含浸させる含浸法、高分子の水溶液に液晶を乳化・分散させてキャストする乳化法、液晶と重合性モノマーの混合溶液からモノマーを重合させる重合法など、いくつかの方法がある。このうち、重合法（特に光照射によるもの）はポリマーマトリックス構造を比較的制御しやすい方法であり、例えば、特開昭 62-2231 号には紫外線硬化ポリマー中に液晶が分散したもの、特開平 1-198725 号には紫外線硬化型の樹脂により液晶材料中に三次元ネットワーク構造をつくるもの等が開示されている。しかしながらこれらの方法によっても液晶ドメインの大きさ及び形状を精密に制御するには至っていない。

## 【0003】

【目的】 本発明者等は上記の点を改善すべく鋭意研究しこの発明に至ったものであり、その目的は高分子分散型

液晶表示素子および高分子分散型のゲスト-ホスト型液晶表示素子において、ポリマーマトリックス構造を精密に制御し、さらに液晶分子の配列状態を制御することによって、電気光学特性及び階調制御性に優れた液晶表示素子を提供することにある。

#### 【0004】

【構成】本発明の液晶表示装置は、電極が形成された一対の基板を離間、対向して配置し、その間に液晶層を設けた構造を有している。該液晶層は、ポリマーにより形成された三次元網状構造すなわちポリマーネットワーク中に液晶を分散させたポリマーネットワーク型液晶からなる膜により形成される。本発明による液晶表示素子はあらかじめ作製された三次元網状構造を有した膜に、液晶をしみこませるように封入する含浸法によって作製される。本発明の液晶表示装置は、電極層を有した、少なくとも一方が透明性を有する2枚の基板と、この基板間に挟持された液晶層を有し、該液晶層がポリマーにより形成された三次元網状構造中に液晶を分散させたものにより構成される液晶表示素子において、該三次元網状構造が大きさおよび形状が略均一である単位構造（空隙部）の繰り返し集合体、あるいは0.7〜5 $\mu\text{m}$ の範囲内で多分散しているものからなることを特徴とする。前記略均一とは、単位構造サイズのバラツキが、溶媒蒸発法、含浸法、乳化法、重合法などにより作製したものに比し小さいことを意味し、全く均一なものおよびほぼ均一なものを含むものである。

【0005】前記液晶層は、以下のようにして作製される。感光波長域が異なる2種以上の光重合開始剤が、紫外線硬化型高分子形成性モノマーおよび／またはオリゴマー材料と、また場合により希釈剤や他の添加剤および適当な溶剤と混合され、例えば図2のように、電極が形成された基板上にスピンコート法、ブレード法、ディッピング法、印刷法等により交互に塗布積層された後、パターン露光・現像されて三次元網状構造膜が作製される。そして該三次元網状構造膜の空隙部に液晶材料が注入され作られる。膜厚は塗布法によりそれぞれ調製される。一般にPDLCの膜厚は大きすぎると動作電圧が大きくなり、小さすぎるとコントラスト比が小さくなるため、1 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下が適当である。本発明の積層膜は少なくとも2枚以上の積層が必要であるため、1層あたりの膜厚は5 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該層に空隙を設ける場合には、その空隙部の大きさを均一にするためには各層の膜厚も均一にすることが好ましいが、該空隙部の大きさに分散分布をもたせる場合はこのかぎりでない。積層膜形成後、各膜に対してパターン露光する露光の光源としては、紫外線を発するレーザーやメタルハライドランプ等が用いられ、場合により光学系装置により略平行光として照射されたり、また微細なビームとして照射され、フォトマスクによるパターン露光や、ビーム

走査による露光が行われる。パターン露光に用いるフォトマスクのパターン形状は例えば図3のようなものがあげられる。図3で斜線部分が遮光部であり、膜形成後の空隙部にあたるため、所望の空隙部のサイズに従い遮光部の大きさが設定される。遮光部の形状は図3に示すような円形に限られるものではなく、任意の形状のものを選択でき、例えば図4のような四角形状ものでもよい。また図5のように部分的に連通した形状のものでもよいし、図3および図4のように同一層内では不連続パターンであっても、隣接する上下の層の空隙部を介して、それらパターンを実質上連通させることもできる。さらにパターン配列も図3〜5に示すような規則的なパターン配列でなくてもよい。図3のようなパターンを用いた場合、隣接する各層間では、例えば図7のようなパターンの位置関係になるように各感光波長の光で露光を行う。露光波長の変更に伴うパターンの位置の調製は、予め基板とフォトマスクとに設けたポジションマーク等によって行うことができる。

【0006】前述のようにフォトマスクのパターンの遮光部の形状やサイズは、表示素子完成後の液晶部の形状やサイズに対応するため、図3のように遮光部のサイズを均一にした場合、液晶部のサイズも略均一となり、印加電圧に対する透過率の変化は急峻になる。一方、図6のように遮光部のサイズをある範囲内で分散させた場合、膜中の液晶部のサイズも同様に分散するため印加電圧に対する透過率の変化はゆるやかになり、階調制御性が向上する。液晶が充填されるべき膜中の空隙部は、小さすぎると動作電圧の増大につながるため0.5 $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。さらに可視光の散乱効率の点から膜中の空隙部は0.7 $\mu\text{m}$ 以上、5 $\mu\text{m}$ 以下（好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上、3 $\mu\text{m}$ 以下）が適当であるから、パターン部の大きさも0.7 $\mu\text{m}$ 以上、5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。図3〜図5で、遮光部と透光部の面積の比は、表示素子完成後の液晶とポリマーマトリックスの体積の比に対応するため、フォトマスクのパターンにより液晶とポリマーマトリックスの体積の比を規定することができる。通常のPDLCにおいては、液晶層全体積（液晶の体積+三次元網状構造を形成するポリマーの体積）に対する液晶の体積の割合が50〜95%（好ましくは60〜90%）の場合が適当であるため、本発明の液晶表示素子においても液晶層全体積に対する液晶の体積の割合が60〜90%となるようにフォトマスクのパターンを設計することが好ましい。なお、上記単位構造の大きさは、「単位構造」の形状がおよそフォトマスクのパターンの単位形状を底面とする柱状になるため、これを円柱に換算した場合の円の直径に相当する。本発明においては、以上のような三次元網状構造膜中の液晶充填部（空隙部）のサイズや形状、膜中の液晶とポリマーマトリックスとの体積比等を感光波長が異なる2種以上の感光性樹脂材料による積層膜をそれぞれの感光波長の光によりパターン露

光・現像することにより、容易に設計・制御することができる。基板上に各層を形成、積層する過程で、層形状の変形や各層間での光重合開始剤の混合等を防ぐために、場合により、各層を形成後に、低温化による硬化、あるいは適当な波長および照射強度の光による仮硬化処理、あるいは予め添加剤として熱硬化型の樹脂を適量添加しておき、熱処理による仮硬化処理を行ってもよい。特に仮硬化処理が好ましく、熱硬化型の材料としては、エポキシ系、エポキシアクリレート系などの樹脂をはじめとする一般的なものが用いられ、その添加濃度は、該三次元網状構造膜構成材料に対して1~30%程度が適当である。仮硬化処理のための熱処理条件は、熱硬化型の材料やその添加濃度に応じて設定される。

【0007】本発明において用いられる基板としてはガラスの他ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレートなどのような透明なポリマーがあげられる。透過型の液晶表示素子では基板は2枚とも透明なものが必要であるが、反射型の液晶表示素子では、場合により、2枚のうち少なくとも一方が透明性を有していればよく他方は不透明なものでもよい。これら基板にはITO等の電極が設けられており、少なくとも透明基板の方は透明電極が必要である。本発明において用いられる紫外線硬化型高分子形成性モノマーとしては例えば、スチレン、クロロスチレン、ジビニルベンゼン；メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル等の置換基を有してもよいアクリレートまたはメタクリレートまたはフマレート；エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパントリアクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、2-、3-、4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド等をあげることができるが、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス（アクリルオキシエチル）イソシアヌレートが特に好ましい。同様に、高分子形成性オリゴマーとしては、例えば、カプロラクトン変性ヒドロキシピパリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレートが挙げられる。重合開始剤としては例え

ば、ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾフェノン、アゾビスイソブチルニトリル、ピアセチル、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製「イルガキュア184」）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1116」）、ベンジルジメチルケタール（チバガイギー社製「イルガキュア651」）、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1（チバガイギー社製「イルガキュア907」）などがあげられる。光重合開始剤の選択により、有効に硬化反応が起こるための照射光波長域が異なり、例えばベンゾイルパーオキサイド（340nm以下）；ベンゾフェノン、アゾビスイソブチルニトリル（400nm以下）；ピアセチル、ベンジル（450nm以下）等があげられるが、さらに複雑な波長依存性を示すものもあり、例えば、照射光波長が360nmの場合ベンゾインメチルエーテルは硬化反応を誘起するが、ベンゾインは誘起しない。また照射光波長が310nmの場合、ベンゾインは硬化反応を誘起するが、ベンゾインメチルエーテルはほとんど誘起しなくなる。照射光波長により選択的に硬化反応を誘起するためには特にベンゾインメチルエーテルとベンゾインの組み合わせのように、感光波長域がそれぞれ異なる2種あるいはそれ以上の光重合開始剤の組み合わせが好ましい。積層膜に露光後、未硬化部のみを溶解する。例えばアルコール系のような適当な溶媒により現像処理することにより三次元網状構造膜が得られる。さらに液晶組成物を大気圧下または減圧下において該三次元網状構造膜に含浸させることによって該空隙部に充填する。このようにして作製された液晶層の形成された基板に対向基板（電極付き）が組合わされ、液晶表示素子が完成する。

【0008】本発明において用いる液晶組成物は、ネマティック液晶やスメクティック液晶等の通常よく用いられるものでよく、またこれらの混合物でもよい。本発明で用いられるような高分子分散型液晶表示素子において、電圧無印加時の光散乱状態は、ポリマーマトリックス-液晶分子界面での相互作用に誘起された、液晶分子のランダムな配列状態によるため、一般的に液晶材料の複屈折性（ $\Delta n : n(e) - n_o$ ）が大きいほうが光散乱性が大きくコントラスト比において有利である。さらに微量の光学活性物質を含む液晶組成物を用いた場合、微量の光学活性物質による液晶分子のねじれ配列変化の影響により、特にポリマーマトリックス液晶分子界面の相互作用の影響が小さい（液晶充填部）内部においてバルク液晶の分子間相互作用による自然配列に変化を与え、光散乱性が向上する。ここで用いる光学活性物質は、液晶との相溶性および組成物の液晶温度範囲の観点

から光学活性な液晶性物質を用いることが好ましく、中でもカイラルネマティック液晶が好ましい。液晶性を示さない液体の光学活性物質の場合には組成物のネマティック等方相転移温度の低下が、また液晶層を示さない結晶性の光学活性物質の場合には組成物の結晶-ネマティック相転移温度の上昇がそれぞれ顕著となる。該光学活性物質の多量の添加は動作電圧の増大につながるため、通常、該光学活性物質の添加濃度は0.5~10wt% (好ましくは1~5wt%) 程度が望ましいとされるが、本発明ではさらに低濃度でよく、0.1~0.5wt%程度が望ましい。さらに、液晶組成物に二色性色素を添加してゲスト-ホスト型の液晶表示素子とした場合にも該光学活性物質の添加が有効である。ゲスト-ホスト型においては電圧無印加時、二色性色素による光吸収強度が大きいことが要求され、液晶分子の配列については、ランダムな状態よりも、液晶分子が基板に対し平行に配列した状態において、二色性色素による光吸収強度が大きくなる。本発明ではまず二色性色素を含む液晶組成物に、光学活性物質を0.5~5wt% (好ましくは0.5~2wt%) 程度添加することによって液晶組成物のヘリカル構造を誘起する。本発明による三次元網状構造膜中の空隙部の形状は、例えば図3のような形状のパターンを用いて作製した場合には略円柱状、図4のようなパターンを用いて作製した場合には略直方体状となるが、いずれの場合も基板と平行な面は、隣接層の空隙部との連通により部分的に欠損しているため、該空隙部に充填された液晶組成物に及ぶ界面相互作用による影響は、ほぼ基板に垂直な面によるものとなる。そのため、該三次元網状構造膜中の空隙部界面を垂直配向処理することにより、ヘリカル軸を基板に垂直に配列させることが可能となる。つまり二色性色素を基板に対して平行に配列させることが可能となる。該垂直配向処理は、該三次元網状構造膜を一般的な垂直配向剤溶液に浸漬させて該空隙部に含浸させた後、乾燥、熱処理することにより行われる。さらに、基板表面近傍においては、基板表面に平行配向処理を施すことによっても、該ヘリカル軸の基板に対する垂直配列が誘起され、電圧無印加時の二色性色素による光吸収強度増大につながる。該平行配向処理は、通常よく行われるように、基板表面に例えばポリアミドやポリイミド等の平行配向剤の膜を形成し、

【0009】以下に、実施例および比較例を示す。

#### 実施例1

高分子成形性オリゴマーとしてカプロラクトン変性ヒドロキシピパリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート (55重量部)、高分子成形性モノマー (架橋剤) としてトリメチロールプロパントリアクリレート (33重量部)、増感剤としてトリエチレンテトラミン

(1重量部)、熱硬化剤としてエポキシ樹脂 (10重量部) を混合したものに、さらに光重合開始剤としてベンゾイン (1重量部) を混合したものを材料Aとし、光重合開始剤ベンゾインメチルエーテル (1重量部) を混合したものを材料Bとする。基板としてITO透明電極付きガラス基板を用い、まず材料Aをスピンコート法により1 $\mu$ m厚の膜を形成し、80℃、10minの熱処理により仮硬化させ、さらに、材料Bにより同様に1 $\mu$ m厚の膜を形成し仮硬化処理を行った。このようにして材料A、材料Bによる各3層、計6層の積層膜 (膜厚6 $\mu$ m) を形成した。パターン露光のためのフォトマスクは図3のような形状のものを用いた。遮光部の円形パターンの直径は1.5 $\mu$ m、遮光部と透光部の面積比は7:3であった。このフォトマスクを用い、まず約310nmの波長の紫外線により材料Aによる膜の露光を行った。照射強度は50mW/cm<sup>2</sup>、照射時間は20secとした。つぎに予め基板とフォトマスクとに設けられたポジションマークにより図7のような位置関係になるように調製し、同様の照射強度、照射時間で約360nmの波長の紫外線により材料Bによる膜の露光を行った。露光後の積層膜をメタノールに浸漬させることによって、未硬化部分の材料を除去し、乾燥後、10mmHgの減圧下でネマティック液晶 (E7:メルク社製) を含浸させた。さらにITO透明電極付きガラス基板として貼りあわせ、液晶表示素子を完成した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定した。測定開始後、透過率変化が、全変化量の10%に達する電圧を ( $V_{10}$ )、ほぼ飽和する電圧を ( $V_{sat}$ ) とするとき、 $V_{10}=1.1$  v、 $V_{sat}=5.6$  v、 $C/R$  (コントラスト比) = 9.1 が得られ、従来の作製法による、構造の大きさが均一に制御されていないPDL C膜に比べ、優れた特性が得られた。また、同様に作製した積層膜の表面および断面をSEM (走査型電子顕微鏡) により観察したところ、ほぼ円柱状の空隙部が、部分的に連通しながら三次元的に配置する構造が確認された。円柱状の空隙部の大きさは約 $\phi$  1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ mであった。比較のために前記に記載の材料Aおよび材料Bを用い同様の方法で積層膜を作製した。ただし各層の膜厚は0.5 $\mu$ m、積層数は各6層、計12層とし、図3の形状で、遮光部の円形パターンの直径が0.5 $\mu$ m、遮光部と透光部の面積比が7:3のフォトマスクを用い、液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=9.3$  v、 $V_{sat}=33.7$  v、 $C/R=9.3$  であり、三次元網状構造膜の単位構造 (空隙部) のサイズが小さくなったために、動作電圧がかなり増大した。

【0010】同様に、パターン露光に用いるフォトマスクとして、遮光部の形状および遮光部のサイズは前記と同様であるが、遮光部と透光部の面積の比を4:6としたものを用いて、それ以外は同様にして液晶表示素子を

作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.2\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=5.9\text{v}$ 、 $C/R=3.7$ であり、動作電圧は実施例1とほぼ同様であるが、液晶層全体積（液晶の体積+三次元網状構造を形成するポリマーの体積）に対する液晶の体積の割合が、60~90%の範囲を大きく下回り、40%となったため、コントラスト比が著しく減少した。

#### 【0011】実施例2

パターン露光に用いるフォトマスクとして、図7のように遮光部のサイズが或る範囲内で一様に分散分布したものをを用いた。サイズの分布範囲は0.7~5 $\mu\text{m}$ とし、フォトマスク以外については実施例1と同様に液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.3\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=18.7\text{v}$ 、 $C/R=8.9$ であり、しきい値電圧が小さく、ほぼ直線的にゆるやかに立ち上がる特性が得られた。階調表示の制御性を重視する用途に適する液晶表示素子が得られた。

#### 【0012】実施例3

実施例1と同様の材料および方法により三次元網状膜を作製した。液晶組成物としては、ネマティック液晶：E7に、カイラルネマティック液晶：S-811（メルク社製）を0.2wt%添加したものを用い、10mmHgの減圧下で含浸させた。さらにITO透明電極付きガラス基板を対向基板として貼りあわせ、液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.3\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=5.8\text{v}$ 、 $C/R=11.4$ であり、コントラスト比の向上がみられた。

#### 【0013】実施例4

実施例1と同様の材料および方法により三次元網状膜を作製した。液晶組成物として、ネマティック液晶：E7に、カイラルネマティック液晶：S-811（メルク社製）を2.0wt%添加し、さらに黒色の二色性色素：S-416（三井東圧製）を5.0wt%添加したものをを用い、10mmHgの減圧下で含浸させ、さらにITO透明電極付きガラス基板を対向基板として貼りあわせて、ゲスト-ホスト型の液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.4\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=6.1\text{v}$ 、 $C/R=15.7$ であり、ゲスト-ホスト型としても良好な特性を示した。

【0014】比較のために液晶組成物として、ネマティック液晶：E7に、黒色の二色性色素：S-416（三井東圧製）を5.0wt%添加したもの（カイラルネマティック液晶を添加しないもの）を用いて同様にしてゲスト-ホスト型の液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.3\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=5.8\text{v}$ 、 $C$

$/R=12.9$ であり、カイラルネマティック液晶を添加した場合に比べ、コントラスト比が低い。

#### 【0015】実施例5

実施例1と同様の材料および方法により三次元網状膜を作製した。この膜にたいし、垂直配向剤：ODS-E（n-オクタデシルトリエトキシシラン、チッソ社製）の2wt%メタノール溶液を含浸させた後、80℃で乾燥し、膜中の空隙部界面の垂直配向処理を行った。これに、実施例4と同様の液晶組成物を10mmHgの減圧下で含浸させ、さらにITO透明電極付きガラス基板を対向基板として貼りあわせて、ゲスト-ホスト型の液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.4\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=5.9\text{v}$ 、 $C/R=17.3$ であり、液晶組成物のヘリカル軸が、基板に垂直な方向への配向したことによるコントラスト比の向上がみられた。

#### 【0016】実施例6

実施例5において、積層膜を設ける基板および対向基板の表面に、平行配向剤：HL-1110（日立化成製）をスピンコートにより塗布後、120℃で熱処理を行い平行配向処理を施したものをを用いてゲスト-ホスト型の液晶表示素子を作製した。本素子の印加電圧-透過率特性を、64Hzの矩形波を印加して測定したところ、 $V_{10}=1.4\text{v}$ 、 $V_{\text{sat}}=5.8\text{v}$ 、 $C/R=18.1$ であり、実施例5と同様の効果によりさらにコントラスト比の向上がみられた。

#### 【0017】

【効果】本発明においては、感光波長が異なる2種以上の感光性樹脂材料による積層膜をそれぞれの感光波長の光によりパターン露光・現像することにより三次元網状構造膜を作製するため、露光のパターンにより膜中の液晶充填部（空隙部）のサイズや形状、膜中の液晶とポリマーマトリックスとの体積比等とを設計・制御することができる。このため、本発明における液晶表示素子では、表示特性的には動作電圧の低減、コントラスト比の向上、あるいは階調制御性の向上等が実現され、表示素子の生産においては歩留まり向上、コスト低減につながるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ポリマー分散型液晶の基本構成をモデル的に示す断面図である。

【図2】本発明の液晶表示素子の液晶層の基本層構成をモデル的に示す図である。

【図3】本発明で採用する露光パターンの1例である。

【図4】本発明で採用する露光パターンの1例である。

【図5】本発明で採用する露光パターンの1例である。

【図6】本発明で採用する露光パターンの1例である。

【図7】本発明で採用する露光パターンの1例である。

#### 【符号の説明】

1 基板

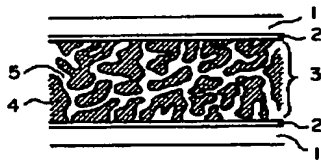
11

12

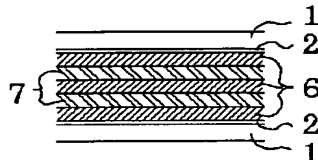
- 2 電極
- 3 液晶層
- 4 ポリマーマトリックス
- 5 液晶チャンネル
- 6 ポリマー層 (A)

- 7 ポリマー層 (B)
- 8 遮光部
- 9 透光部
- 10 上層のパターン
- 11 下層のパターン

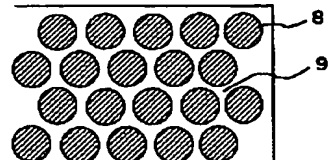
【図 1】



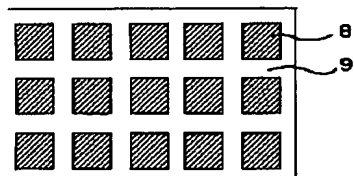
【図 2】



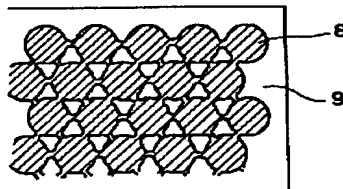
【図 3】



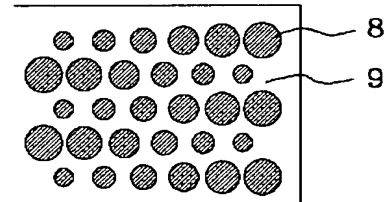
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

